

①⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 31 10583 A1**

⑤① Int. Cl. 3:

G11B9/00

②① Aktenzeichen:

P 31 10 583.1-53

②② Anmeldetag:

18. 3. 81

④③ Offenlegungstag:

28. 1. 82

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①

18.03.80 JP P55 34238

⑦② Erfinder:

Mori, Koichi; Nakao, Masafumi, Fuji, Shizuoka, JP

⑦① Anmelder:

Asahi Kasei Kogyo K.K., Osaka, JP

⑦④ Vertreter:

von Fünér, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Strehl, P., Dipl.-Ing.  
Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Aufzeichnungsmaterial**

Aufzeichnungsmaterial, bestehend aus einem Substrat, einer auf diesem Substrat angeordneten ersten Stabilisierungsschicht, einer auf der Oberfläche der ersten Stabilisierungsschicht auf der dem Substrat gegenüberliegenden Seite angeordneten metallischen Aufzeichnungsschicht niedriger Toxizität und einer auf der Oberfläche der metallischen Aufzeichnungsschicht, die der ersten Stabilisierungsschicht gegenüberliegt, angeordneten zweiten Stabilisierungsschicht, mit dem wesentlichen Kennzeichen, daß die erste Stabilisierungsschicht zwischen dem Substrat und der metallischen Aufzeichnungsschicht mit niedriger Toxizität aus einer Metalloxid-Hilfsschicht als obere Schicht und einer Schicht einer anorganischen Verbindung als untere Schicht, zur Umwandlung der Metalloxid-Hilfsschicht in ein glasartiges Material mit flacher Oberfläche, ausgebildet ist. Ein derart verbessertes Aufzeichnungsmaterial kann nach der Bestrahlung mit einem Laserstrahl ausgezeichnete Löcher ausbilden, die frei von Unregelmäßigkeiten in der Lochgestalt oder dem Lochprofil sind.  
(31 10 583 - 28.01.1982)

DE 31 10583 A1

DE 31 10583 A1

PATENTANWÄLTE

SCHIFF v. FÜNER STREHL SCHÜBEL-HOPF EBBINGHAUS FINCK

MARIAHILFPLATZ 2 & 3, MÜNCHEN 90  
POSTADRESSE: POSTFACH 95 01 60, D-8000 MÜNCHEN 95

3110583

PROFESSIONAL REPRESENTATIVES ALSO  
BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

KARL LUDWIG SCHIFF (1964-1978)  
DIPL. CHEM. DR. ALEXANDER v. FÜNER  
DIPL. ING. PETER STREHL  
DIPL. CHEM. DR. URSULA SCHÜBEL-HOPF  
DIPL. ING. DIETER EBBINGHAUS  
DR. ING. DIETER FINCK

TELEFON (089) 48 20 54  
TELEX 5-28 555 AURO-D  
TELEGRAMME AUROMARCPAT MÜNCHEN

DEA-13 533

18. März 1981

ASAHI KASEI KOGYO  
KABUSHIKI KAISHA

### Aufzeichnungsmaterial

#### PATENTANSPRÜCHE =====

(1) Aufzeichnungsmaterial, bestehend aus einem Substrat und  
folgenden in der angegebenen Reihenfolge auf diesem übereinander  
angeordneten Schichten :

- a) einer ersten Stabilisierungsschicht,
- b) einer metallischen Aufzeichnungsschicht mit niederer  
Toxizität, und
- c) einer zweiten Stabilisierungsschicht,

dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß die erste Stabilisie-  
rungsschicht aus (1) einer aus Metalloxid bestehenden Hilfsschicht  
als obere Schicht und (2) einer Schicht aus einer anorganischen  
Verbindung als untere Schicht zur Umwandlung der aus Metalloxid  
bestehenden Hilfsschicht in ein glasartiges Material mit flacher

130064/0680

Oberfläche aufgebaut ist.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht der anorganischen Verbindung aus einer Verbindung aus der Gruppe der Metalloxide, Metallnitride und Metallfluoride gewählt ist und daß dann, wenn die anorganische Verbindung ein Metalloxid ist, das Metalloxid der Metalloxid-Hilfsschicht verschieden von dem Metalloxid der aus der anorganischen Verbindung bestehenden Schicht ist.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Verbindung in der Schicht der anorganischen Verbindung und das Metalloxid der Metalloxid-Hilfsschicht wechselseitige Löslichkeit im festen Zustand besitzen.
4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Aufzeichnungsschicht mindestens eines der nachstehenden Metalle In, Rh, Bi, Sn, Pb, Zn, Mg, Au, Mn, Al, Ge, Ga und Sb enthält.
5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid der Metalloxid-Hilfsschicht ein Metalloxid

aus der Gruppe der nachstehenden Metalle Al, Ge, Zr, Si, Ti, Cr, Ta, La, Ce, Y, Dy, Er, Gd, Hf, Sm, Bi, Pb, Zn, Li, Mg und Sb ist.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Schicht aus der anorganischen Verbindung eine der nachstehenden Verbindungen vorliegt  $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $GeO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $PbO$ ,  $ZnO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $La_2O_3$  und  $CeO_2$ .

7. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Stabilisierungsschicht eine Schicht aus einer anorganischen Verbindung aus der Gruppe der Metalloxide, Metallnitride und Metallfluoride enthält.

8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Stabilisierungsschicht eine zweite Metalloxid-Hilfsschicht umfaßt, wobei das Metalloxid der zweiten Hilfsschicht verschieden von der anorganischen Verbindung in der Schicht aus der anorganischen Verbindung der zweiten Stabilisierungsschicht ist.

3110583

BESCHREIBUNG

=====

Die Erfindung betrifft ein neues Aufzeichnungsmaterial. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Material zur Aufzeichnung von Informationen, das zur Anwendung zur Aufzeichnung durch Wärmemodulation (heat mode recording) geeignet ist.

Informationsspeichersysteme, in denen die Information durch selektives Abtragen, Verdampfen, Entfernen oder Modifizieren eines Aufzeichnungsmediums gespeichert wird, das punktmäßig mit einem fokussierten Laserstrahl oder anderen hochdichten oder energiereichen Strahlen bestrahlt wird, sind als Systeme für das sogenannte Wärmemodulations-Aufzeichnungsverfahren dem Fachmann bekannt. Das Wärmemodulations-Aufzeichnungsverfahren ist ein Trockenverfahren, das keine Chemikalien oder Behandlungslösungen benötigt und mit dessen Hilfe Echtzeit-Aufzeichnungen vorgenommen werden können. Mit Hilfe dieses Verfahrens kann die Information rasch in Form eines Bildes mit hohem Kontrast aufgezeichnet werden, das hohe Kapazität im Hinblick auf die pro Flächeneinheit des Aufzeichnungsmediums aufzeichnungsfähige Informationsmenge hat, und zusätzliche Information kann später aufgezeichnet werden. Aufgrund dieser Vorteile findet das Wärmemodulations-Aufzeichnungsverfahren weit verbreitete Anwendung auf den Gebieten der Mikrobild-Aufzeichnungsmedien, Computer-Output-Mikrofilme, Videoplatten, Computer-Signal-Speichermedien oder dergleichen.

Als Materialien, die sich zur Wärmemodulationsaufzeichnung eignen, hat man bereits anorganische Substanzen, wie Metalle, und organische Substanzen, wie Farbstoffe oder Kunststoffe, vorgeschlagen. Es ist allgemein bekannt, daß ein aus einer anorganischen Substanz bestehender dünner

130064/0680

Film im allgemeinen bessere Empfindlichkeit für die Aufzeichnung besitzt.

Die für ein Wärmemodulations-Aufzeichnungsmedium erforderlichen Eigenschaften sind nicht nur hohe Empfindlichkeit, sondern auch großer Signal-Geräusch-Abstand, gute Lagerbeständigkeit, Aufbewahrbarkeit (Archivierung), niedere Toxizität und dergleichen. Bisher wurde jedoch kein solches Aufzeichnungsmaterial aus einem dünnen Film aus einer anorganischen Substanz angegeben, das diese Erfordernisse erfüllt. Aufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Chalkogen-Verbindungen bzw. Chalkogenen, die Schwefel, Selen, Tellur oder dergleichen enthalten, haben zufriedenstellende Empfindlichkeit und Signal-Geräusch-Abstand (nachstehend auch als S/N-Verhältnis bezeichnet) im Hinblick auf Standard-Anforderungen, führen jedoch zu Schwierigkeiten im Hinblick auf die Lagerbeständigkeit, Aufbewahrbarkeit und Toxizität. Andererseits zeigen Aufzeichnungsmaterialien unter Verwendung von Wismut, Zinn oder dergleichen keine Schwierigkeiten im Hinblick auf Empfindlichkeit und Toxizität, führen jedoch zu Schwierigkeiten im Hinblick auf das S/N-Verhältnis, die Lagerbeständigkeit und Aufbewahrbarkeit.

Die Erfinder haben bereits ein Aufzeichnungsmaterial angegeben, das aus einem Substrat, einer mehrschichtigen metallischen Aufzeichnungsschicht, ausgebildet durch Abscheidung von Wismut, Zinn, Blei und dergleichen in beliebiger Reihenfolge, und zwei Stabilisierungsschichten besteht, die jeweils aus einem Metalloxid, wie  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$  und/oder dergleichen gebildet sind, wobei die mehrlagige metallische Aufzeichnungsschicht zwischen den Stabilisierungsschichten eingeschlossen ist (JA-OS 54-66147).

Dieses bekannte Aufzeichnungsmaterial hat ausgezeichnete Empfindlichkeit, es ist jedoch noch verbesserungswürdig, da, wenn das Aufzeichnungsmaterial selektiv mit Hilfe eines Laserstrahls bestrahlt wird, Löcher gebildet werden, die in ihren Profilen Unregelmäßigkeiten oder Störungen aufweisen, wodurch eine Erniedrigung des Signal-Geräusch-Abstands verursacht wird, und da das Aufzeichnungsmaterial dieser Art schlechte Lagerbeständigkeit sowie Aufbewahrbarkeit bei hohen Temperaturen und unter hoher Feuchtigkeit hat, wodurch schwerwiegende Nachteile bei manchen Anwendungszwecken des Aufzeichnungsmaterials verursacht werden. Die hier verwendete Bezeichnung "Loch" soll abgetragene Bereiche bezeichnen, in denen eine Information durch selektives Abtragen bzw. Ablation des Aufzeichnungsmaterials durch Einwirkung eines intensitäts-modulierten Laserstrahls oder dergleichen permanent gespeichert ist.

Mit dem Ziel, die Nachteile auszuschalten, mit denen die üblichen Wärmemodulations-Aufzeichnungsmaterialien behaftet sind, und ein neues Wärmemodulations-Aufzeichnungsmaterial zu entwickeln, das nicht nur hohe Empfindlichkeit und niedere Toxizität hat, sondern auch ausgezeichnetes Verhalten im Hinblick auf Signal-Geräusch-Abstand, Lagerbeständigkeit und Archivierbarkeit besitzt, hat die Anmelderin ausgedehnte und intensive Untersuchungsarbeiten durchgeführt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, welches ausgezeichnete Empfindlichkeit und Lagerbeständigkeit sowie Archivierbarkeit besitzt. Erfindungsgemäß soll ein Aufzeichnungsmaterial der vorstehend erläuterten Art geschaffen werden, welches außerdem niedere Toxizität besitzt.

3110583

Es ist außerdem Aufgabe der Erfindung, ein Aufzeichnungsmaterial mit den vorstehend erläuterten charakteristischen Eigenschaften zugänglich zu machen, welches ausgezeichnet im Hinblick auf den Signal-Geräusch-Abstand ist und dessen Gestalt oder Profil der Löcher frei von Unregelmäßigkeiten sind.

Dabei wurde als Gegenstand der Erfindung ein neues Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung gestellt, das aus einem Substrat, einer auf diesem Substrat abgelagerten ersten Stabilisierungsschicht, einer auf der Oberfläche der ersten Stabilisierungsschicht gegenüber dem Substrat abgelagerten metallischen Aufzeichnungsschicht niedriger Toxizität und einer zweiten Stabilisierungsschicht, die auf die Oberfläche der metallischen Aufzeichnungsschicht gegenüber dieser ersten Stabilisierungsschicht aufgetragen ist, besteht. Dieses Aufzeichnungsmaterial ist dadurch gekennzeichnet, daß die zwischen dem Substrat und der metallischen Aufzeichnungsschicht niedriger Toxizität angeordnete erste Stabilisierungsschicht aus einer Metalloxid-Hilfsschicht als obere Schicht und aus einer Schicht aus einer anorganischen Verbindung als untere Schicht zur Umwandlung der Metalloxid-Hilfsschicht in ein glasartiges Material mit glatter Oberfläche, d.h. ein flaches glasartiges Material, welches keine Anisotropie im Hinblick auf die Oberflächenspannung zeigt, aufgebaut ist.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann nach Bestrahlung bzw. Belichtung, beispielsweise mit einem Laserstrahl, ausgezeichnete Löcher ausbilden, deren Gestalt oder Profil frei von Unregelmäßigkeiten ist.

Die vorstehenden Aufgaben, Merkmale und Vorteile der Erfindung sind für den Fachmann auch aus der nachstehenden detaillierten Beschreibung ersichtlich.

130064/0680



Gemäß der Erfindung wird ein Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung gestellt, bestehend aus einem Substrat und abgelagert auf dem Substrat in der angegebenen Reihenfolge einer ersten Stabilisierungsschicht, einer metallischen Aufzeichnungsschicht niedriger Toxizität und einer zweiten Stabilisierungsschicht, wobei die erste Stabilisierungsschicht aus einer aus Metalloxid bestehenden Hilfsschicht als obere Schicht und einer Schicht aus einer anorganischen Verbindung als untere Schicht zur Umwandlung der aus Metalloxid bestehenden Hilfsschicht in ein glasartiges Material mit flacher Oberfläche gebildet ist.

Als Beispiel für das erfindungsgemäß angewendete Substrat kann ein Film oder eine Platte aus einem anorganischen Material erwähnt werden, wie aus Glas, Glimmer oder einer Aluminiumlegierung, oder aus einem organischen Material, beispielsweise einem Polymeren, wie einem Polyester, Polypropylen, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Polyamid, Polystyrol oder Polymethylmethacrylat oder einem von solchen Polymeren abgeleiteten modifizierten Polymeren, einem Copolymeren aus Monomereinheiten, welche die vorstehenden Polymeren aufbauen, oder einem Gemisch aus solchen Polymeren. Unter solchen Materialien für das Substrat werden Polyester oder Polymethylmethacrylat besonders bevorzugt. Wenn die Glattheit der Oberfläche des Substrats selbst einen großen Einfluß auf den Signal-Geräusch-Abstand eines Aufzeichnungsmaterials hat, wie bei einer Videoplatte oder dergleichen, kann ein Substrat angewendet werden, welches durch Beschichten einer gesondert hergestellten Folie oder Platte mit dem vorstehend erwähnten Polymeren, beispielsweise unter Anwendung der Schleuderbeschichtungsmethode, erhalten wird.

Als Material zur Ausbildung der metallischen Aufzeichnungsschicht kann jedes der Metalle verwendet werden, die auf dem

Fachgebiet als Aufzeichnungsmaterial gut bekannt sind. Erfindungsgemäß wird jedoch bevorzugt, ein Metall mit niedrigerer Toxizität aus der Gruppe In, Bi, Sn, Zn, Pb, Mg, Au, Ge, Ga, Sb, Rh, Mn, Al oder dergleichen zu verwenden. Im Hinblick auf die Empfindlichkeit einer Aufzeichnungsschicht ist es besonders vorteilhaft, ein Metall einzusetzen, das niederen Schmelzpunkt sowie geringes Reflexionsvermögen hat, beispielsweise Bi, In, Sn, Pb oder dergleichen. Wenn die vorstehend erwähnten Metalle in Kombination angewendet werden, wird bevorzugt, Kombinationen, wie Bi-Sn oder Bi-Pb anzuwenden, weil eine solche Kombination ein Eutektikum mit einem niedrigeren Schmelzpunkt ausbildet. Die vorstehend erwähnten Metalle können entweder in Form einer Einfachschicht oder einer Mehrfachsicht verwendet werden. Wenn zwei oder mehr verschiedene Arten von Metallen in Kombination angewendet werden, können sie in Form einer einzigen Schicht aus einer Legierung, einer Mehrfachsicht aus den jeweiligen Schichten der einzelnen verschiedenen Metalle, einer Mehrfachsicht aus einer Schicht eines einzigen Metalls und einer Schicht aus einer Legierung oder dergleichen vorliegen.

Um ein Aufzeichnungsmaterial zu erhalten, das befähigt ist, Löcher mit ausgezeichneten Profilen sowie einen hohen Signal-Geräusch-Abstand auszubilden, wird bevorzugt, eine Mehrfachsicht aus den jeweiligen Schichten der einzelnen verschiedenen Metalle auszubilden. In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, daß in Abhängigkeit von der Art der Metalle es empfehlenswert ist, die Reihenfolge der Bildung der Metallschicht so zu wählen, daß ein Aufzeichnungsmaterial erhalten wird, welches befähigt ist, zur Bildung von Löchern mit ausgezeichneter Form und mit ausgezeichnetem Profil zu führen. So wird beispielsweise bei dem Mehrfachsicht-System aus Bi und Sn bevorzugt, zuerst eine Schicht aus Bi und danach eine Schicht aus Sn auszubilden. Bei einem Mehrfachsicht-System aus Bi und Pb wird vorzugsweise

zuerst eine Schicht aus Bi und danach eine Schicht aus Pb ausgebildet. Bei Anwendung dieser Maßnahmen werden Löcher mit besonders ausgezeichneter Gestalt erhalten.

Die metallische Aufzeichnungsschicht kann kleine Mengen an Oxiden, wie ein Suboxid des verwendeten Metalls, enthalten, solange die Oxide nicht die erforderlichen Eigenschaften der metallischen Aufzeichnungsschicht beeinträchtigen. Die annehmbaren Mengen der Oxide sind nicht exakt festlegbar, es wird jedoch angenommen, daß sie insgesamt etwa 10 Gew.-% oder weniger, bezogen auf das Gewicht der metallischen Aufzeichnungsschicht, betragen.

Die metallische Aufzeichnungsschicht kann auf der Oberfläche der ersten Stabilisierungsschicht mit Hilfe von üblichen Filmbildungsmethoden ausgebildet werden, beispielsweise durch Vakuumaufdampfen, Zerstäubung, Ionen-Metallisierung, Elektrometallisierung, stromloses Metallisieren oder Plasmaabscheidung. Als Methode zur Ausbildung einer metallischen Schicht aus zwei Arten von Metallen kann beispielsweise eine Methode angewendet werden, bei der eine Legierung aus zwei Arten von Metallen durch Aufdampfen abgelagert wird oder eine Methode, bei der zwei Arten von Metallen gleichzeitig oder gesondert durch Aufdampfen abgeschieden werden. Die Dicke der metallischen Aufzeichnungsschicht kann in Abhängigkeit von der Verwendung des Aufzeichnungsmaterials variiert werden; sie beträgt jedoch vorzugsweise etwa 100 bis 5000 Angström, insbesondere 200 bis 600 Angström.

Als Methode zur Ausbildung einer metallischen Aufzeichnungsschicht wird die Vakuumabscheidungs-Technik bevorzugt, weil sie nicht nur einfach im Betrieb ist, sondern auch ausge-

zeichnete Reproduzierbarkeit zeigt. Um ein Aufzeichnungsmaterial zu erhalten, das nicht nur hohe Empfindlichkeit, sondern auch ausgezeichnete Lagerbeständigkeit und Aufbewahrungsfähigkeit selbst bei hohen Temperaturen und hoher Feuchtigkeit hat, wird bevorzugt, die Abscheidung unter Hochvakuum durchzuführen, beispielsweise unter einem Druck von  $10^{-5}$  Torr oder weniger. Im allgemeinen wird bevorzugt, daß die metallische Aufzeichnungsschicht eine amorphe Schicht ist. Bezüglich der metallischen Aufzeichnungsschicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials wird praktisch keinerlei Kristall-Linie durch Röntgenstrahlenbeugung festgestellt. Es wird angenommen, daß der Grund dafür darin liegt, daß die erste Stabilisierungsschicht in dem an die metallische Aufzeichnungsschicht angrenzenden Bereich ein gleichförmiges glasartiges Material bildet. Vorzugsweise ist die Aufdampfungsrate so hoch wie möglich. Eine Aufdampfungsrate von etwa 1 Angström/sec oder mehr führt zu verbesserten Ergebnissen.

Der Ausdruck "erste Stabilisierungsschicht" und "zweite Stabilisierungsschicht" werden zur Beschreibung der Erfindung angewendet, um Schichten zu bezeichnen, die jeweils unter und über der metallischen Aufzeichnungsschicht angeordnet sind, um eine Beeinträchtigung der metallischen Aufzeichnungsschicht durch Oxidation und dergleichen zu verhindern. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist dadurch gekennzeichnet, daß die zwischen dem Substrat und der metallischen Aufzeichnungsschicht vorliegende erste Stabilisierungsschicht aus zwei Teilschichten zusammengesetzt ist, nämlich einer Metalloxid-Hilfsschicht als obere Schicht und einer Schicht aus einer anorganischen Verbindung, um die Metalloxid-Hilfsschicht in ein glasartiges Material mit flacher Oberfläche überzuführen, als untere Schicht.

Wie vorstehend erläutert sollte erfindungsgemäß zwischen der metallischen Aufzeichnungsschicht und der sogenannten Schicht aus der anorganischen Verbindung eine Metalloxid-Hilfsschicht eingelagert werden. Bei Ausbildung einer Schichtstruktur eines Aufzeichnungsmaterials, in der nur eine Schicht mit der gleichen Zusammensetzung wie die der Metalloxid-Hilfsschicht oder nur der anorganischen Verbindungsschicht auf dem Substrat ausgebildet wird und schließlich auf dieser die metallische Aufzeichnungsschicht angeordnet wird, wonach eine zweite Stabilisierungsschicht abgelagert wird, kann kein Aufzeichnungsmaterial erhalten werden, welches die Fähigkeit hat, Löcher mit ausgezeichneter Gestalt oder mit ausgezeichnetem Profil auszubilden.

Als Bestandteil der Metalloxid-Hilfsschicht können geeignete Verbindungen aus der Gruppe der Metalloxide verwendet werden. Als geeignete Metalloxide lassen sich Oxide von Elementen, wie Be, B, Mg, Li, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Ba, La, Hf, Ta, Re, Ir, Tl, Pb, Bi, Dy, Er, Ce, Gd, Nd, Pr und Sm erwähnen.

Zu bevorzugten Beispielen für Metalloxide gehören Oxide von Elementen, wie Al, Ge, Zr, Si, Ti, Ce, Ta, La, Cr, Y, Dy, Er, Gd, Hf, Sm, Bi, Pb, Zn, Li, Mg und Sb.

Zu besonders bevorzugten Beispielen für Metalloxide gehören  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $PbO$ ,  $ZnO$ ,  $Sb_2O_3$  und dergleichen.

Zur Ausbildung der Metalloxide-Hilfsschicht auf der vorstehend erwähnten Schicht aus der anorganischen Verbindung kann eine übliche Filmbildungsmethode angewendet werden, beispielsweise Vakuumaufdampfen, Zerstäuben, Ionenplattierung, Plasmaabscheidung und dergleichen. In Abhän-

3110583

gigkeit von der Art der angewendeten Filmbildungsmethode kann in der Metalloxid-Hilfsschicht ein dem Metalloxid entsprechendes Suboxid ausgebildet werden. Wenn beispielsweise ein Metalloxid wie  $\text{GeO}_2$  durch Elektronenstrahl-Aufdampfen unter Hochvakuum zur Bildung der Metalloxid-Hilfsschicht abgelagert wird, kann gelegentlich  $\text{GeO}_x$  ( $x = 1$  bis  $2$ ), welches durch partielle Zersetzung von  $\text{GeO}_2$  gebildet wurde, in der Metalloxid-Hilfsschicht vorhanden sein. Um eine solche Bildung von Suboxid während der Abscheidung der Metalloxid-Hilfsschicht zu verhindern, kann die Abscheidung in einer Atmosphäre mit niederem Vakuum durchgeführt werden, in die Luft, Sauerstoff und dergleichen eingeleitet wurde. So kann beispielsweise die Abscheidung einer Schicht aus dem vorstehend erwähnten Metalloxid unter Verwendung eines Targets (Ziel-Elektrode) aus einem einzigen Metall durch Reaktivzerstäubung unter Verwendung von Sauerstoff oder Luft durchgeführt werden.

Eine Suboxid enthaltende Metalloxid-Hilfsschicht führt jedoch nicht zu bedeutenden Problemen im Hinblick auf die Eigenschaften des gebildeten Aufzeichnungsmaterials.

Die Dicke der Metalloxid-Hilfsschicht kann in Abhängigkeit von der Art des gebildeten Metalloxids variieren. Wenn jedoch die Metalloxid-Hilfsschicht zu dick ist, so werden im allgemeinen in unvorteilhafter Weise Risse in der Metalloxid-Hilfsschicht ausgebildet. Vorzugsweise beträgt die Dicke der Metalloxid-Hilfsschicht 10 bis 3000 Angström-Einheiten. Um ein Aufzeichnungsmaterial zu erhalten, das besonders ausgezeichnete Lagerbeständigkeit zeigt und zur Bildung von Löchern mit ausgezeichneter Gestalt führt, sollte die Dicke der Metalloxid-Hilfsschicht vorzugsweise 30 bis 300 Angström-Einheiten betragen.

130064/0680

13 05 81

3110583

In dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial dient die Schicht der anorganischen Verbindung dazu, die unter der metallischen Aufzeichnungsschicht und auf der Schicht der anorganischen Verbindung ausgebildete Metalloxid-Hilfsschicht in ein glasartiges Material mit flacher, glatter Oberfläche umzuwandeln, wobei die Grenzfläche zwischen der Metalloxid-Hilfsschicht und der metallischen Aufzeichnungsschicht gleichförmig flach und glasartig gemacht wird und daher die Oberflächenspannung der genannten Grenzfläche isotrop wird. Die zur Ausbildung der Schicht der anorganischen Verbindung zu verwendenden Materialien können aus einer größeren Vielfalt von Verbindungen gewählt werden, als die Verbindungsklassen, die im allgemeinen als Verbindungen bekannt sind, die zur Ausbildung von glasartigen Materialien befähigt sind.

Als Material, das zur Bildung der Schicht der anorganischen Verbindung in dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial geeignet ist, lassen sich beispielsweise Metallnitride, Metallfluoride und Metalloxide erwähnen. Im Hinblick auf die Bildung einer flachen, glatten Oberfläche der ersten Stabilisierungsschicht in dem an die metallische Aufzeichnungsschicht angrenzenden Bereich wird die Schicht der anorganischen Verbindung vorzugsweise aus einer Verbindung gebildet, die verschieden von der zur Ausbildung der Metalloxid-Hilfsschicht eingesetzten Verbindung ist. Es wird außerdem bevorzugt, daß die zur Bildung der Schicht der anorganischen Verbindung verwendete Verbindung und die Verbindung, die zur Bildung der Metalloxid-Hilfsschicht verwendet wird, zur Ausbildung von festen Lösungen ineinander befähigt sind. Wenn beispielsweise  $Al_2O_3$  zur Bildung der Metalloxid-Hilfsschicht eingesetzt wird, so wird vorzugsweise  $GeO_2$  oder  $SiO_2$  verwendet, um die Schicht der anorganischen Verbindung auszubilden. Zu spezifischen Beispielen für anorganische Verbindungen, die zur Ausbildung der Schicht der anorganischen Verbindung verwendbar sind, gehören Nitride, Fluoride und Oxide der Elemente Be, B, Al, Mg,

130064/0680

Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Y, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Ba, La, Hf, Ta, Re, Ir, Tl, Pb, Bi, Dy, Er, Gd, Nd, Pr, Sm bzw. Ce. Unter ihnen werden Oxide von Ge, Al, Si, Pb, Zn, Ti, Y, Cr, La, Ce oder Sm und Fluoride von Ca oder Mg bevorzugt. Besonders bevorzugt werden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  und  $\text{CaF}_2$ .

Die Schicht der anorganischen Verbindung kann mit Hilfe einer Methode zur Ausbildung dünner Filme, wie durch Vakuumaufdampfen, Zerstäubung, Ionenaufdampfen (Ionenplattierung) oder Plasmaabscheidung ausgebildet werden.

Es ist wünschenswert, daß die Schicht der anorganischen Verbindung dünn ist und ihre Dicke kann in Abhängigkeit von der Art der verwendeten Verbindung variiert werden. Vorzugsweise liegt ihre Dicke im Bereich von 10 bis 10 000 Angström, insbesondere im Bereich von 20 bis 300 Angström.

Bessere Ergebnisse können erzielt werden, wenn ein Gas, wie Stickstoff, Sauerstoff, Luft, Argon, Wasserdampf oder gasförmiges Kohlendioxid in die zur Ausbildung des dünnen Films verwendete Atmosphäre zum Zeitpunkt zwischen der Bildung der Metalloxid-Hilfsschicht und der Bildung der Schicht der anorganischen Verbindung einsickern gelassen wird, um den adsorptiven Einschluß eines solchen Gases in die Grenzfläche zwischen den Schichten oder die Oxidation der Metalloxid-Hilfsschicht im Grenzflächenbereich zu ermöglichen, wenn man Sauerstoff oder Luft einsickern läßt. Die vorstehend erläuterte Verfahrensweise kann auch zu einem Zeitpunkt zwischen der Bildung der Metalloxid-Hilfsschicht und der Bildung der metallischen Aufzeichnungsschicht durchgeführt werden, um einen entsprechenden adsorptiven Gaseinschluß oder eine Grenzflächenoxidation zu bewirken. In einigen Fällen kann eine Modifi-



zierung, wie sie vorstehend beschrieben wurde, die Empfindlichkeit des gebildeten Aufzeichnungsmaterials verbessern. Im Hinblick auf die Produktivität ist es jedoch wünschenswert, die Ausbildung aller Schichten bei dem gleichen Wert des Vakuums durchzuführen. Eine gewisse gegenseitige Diffusion der Komponenten der metallischen Aufzeichnungsschicht und der Metalloxid-Hilfsschicht bietet im wesentlichen keinerlei Schwierigkeiten, es ist jedoch erwünscht, daß eine solche Diffusion in möglichst geringem Ausmaß stattfindet.

In dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial muß auf der metallischen Aufzeichnungsschicht auf der vom Substrat entfernten Seite eine zweite Stabilisierungsschicht aufgetragen werden, um zu verhindern, daß die metallische Aufzeichnungsschicht der Oxidation, insbesondere in ihrem oberen Bereich, unterliegt. Die zweite Stabilisierungsschicht kann entweder nur aus einer Schicht einer anorganischen Verbindung aus der gleichen Art von Verbindungen wie die vorstehend erläuterte Schicht der anorganischen Verbindung der ersten Stabilisierungsschicht bestehen oder kann aus einer solchen Schicht einer anorganischen Verbindung und einer zweiten Hilfsschicht aus der gleichen Art von Metalloxiden wie die vorstehend erwähnte Metalloxid-Hilfsschicht der ersten Stabilisierungsschicht gebildet sein. Zur Verbesserung der Wirksamkeit der zweiten Stabilisierungsschicht wird vorzugsweise eine zweite Hilfsschicht vorgesehen. Die vorstehend im Hinblick auf die Materialien, die Ausbildung, Dicke etc. der Schicht der anorganischen Verbindung und der Metalloxid-Hilfsschicht der ersten Stabilisierungsschicht gegebenen Erläuterungen treffen auch für die Schicht der anorganischen Verbindung und eine gegebenenfalls vorliegende zweite Hilfsschicht der zweiten Stabilisierungsschicht zu. Es ist jedoch festzuhalten, daß die zweite Stabilisierungsschicht im

Hinblick auf die Materialien, die Ausbildung, Dicke, Schichtstruktur und dergleichen gleich der oder verschiedenen von der ersten Stabilisierungsschicht sein kann.

Wenn die Abscheidung von Materialien zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials unter Hochvakuum durchgeführt wird, so ist das Haftvermögen der abgeschiedenen Schicht an dem Substrat ausgezeichnet, was zu großen praktischen Vorteilen insofern führt, als das Aufzeichnungsmaterial ausgezeichnete Abriebfestigkeit zeigt.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann außerdem auf der Oberseite der zweiten Stabilisierungsschicht eine transparente Schutzschicht aufweisen. Die transparente Schutzschicht umfaßt ein organisches Polymeres als Haupt- oder einzige Komponente. Die transparente Schutzschicht dient zur Stabilisierung der unter ihr mit Hilfe einer Vakuumtechnik abgeschiedenen Schichten und zum Schutz der unter ihr vorliegenden abgeschiedenen Schichten gegen mechanische Beschädigung. Wenn die transparente Schutzschicht eine geeignete Dicke besitzt, kann sie außerdem die Reflexion des Aufzeichnungsmaterials vermindern und somit zu einem Anstieg der Empfindlichkeit des Aufzeichnungsmaterials beitragen. Wenn beispielsweise zur Aufzeichnung Energie mit festgelegter Wellenlänge ( $\lambda$ ), wie ein Laserstrahl, angewendet wird, ist es wünschenswert, daß die transparente Schutzschicht eine Dicke hat, die der nachstehenden Formel genügt :  $nd = \lambda/4$ , worin  $n$  den Brechungsindex des Materials der Schutzschicht und  $d$  die Dicke der Schutzschicht bedeuten.

Als Beispiele für organische Polymere, die als Bestandteil der transparenten Schutzschicht verwendet werden können, lassen sich folgende erwähnen : Polyvinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid und Acrylnitril, Polyvinylacetat, Polyimide, Polyvinylcinnamat, Polyisopren, Poly-

butadien, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyurethane, Polyvinylbutyral, Fluorkautschuke, Polyamide, Polyester, Epoxyharze, Silikonharze, Celluloseacetat sowie Vinylacetat-Vinylbutyral-Vinylalkohol-Terpolymere, modifizierte Polymere der vorstehend angegebenen Gruppe und Copolymere von Monomereinheiten, die in den vorstehend erwähnten Polymeren enthalten sind. Diese Polymeren oder Copolymeren können entweder für sich oder in Form eines Gemisches angewendet werden. Besonders bevorzugt werden Polyester, Fluorkautschuke und Vinylacetat-Vinylbutyral-Vinylalkohol-Terpolymere.

Dem organischen Polymeren für die transparente Schutzschicht kann ein Silikonöl, ein Antistatikmittel und ein Vernetzungsmittel zur Verbesserung der Filmfestigkeit zugesetzt werden. Gewünschtenfalls kann die transparente Schutzschicht auch Mehrfachsichtstruktur aufweisen. Ein organisches Polymeres, wie es vorstehend erwähnt wurde, und gegebenenfalls andere Bestandteile werden in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, um eine Beschichtungsmasse herzustellen, die dann auf die zweite Stabilisierungsschicht aufgetragen wird, oder die Bestandteile werden geschmolzen und in Form eines dünnen Films auf die zweite Stabilisierungsschicht auflaminiert. Die Dicke der transparenten Schutzschicht liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 10  $\mu\text{m}$ .

Die Erfindung wird nachstehend ausführlicher anhand der Zeichnungen erläutert. Darin bedeuten

Fig. 1 eine Schnittansicht eines üblichen Aufzeichnungsmaterials;

Fig. 2 eine Schnittansicht einer Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials;

Fig. 3 eine Schnittansicht einer anderen Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials;

Fig. 4 eine elektronenmikroskopische Photographie der durch Abtragung erhaltenen Löcher in einem üblichen Aufzeichnungsmaterial gemäß Fig. 1, und Fig. 5 eine elektronenmikroskopische Photographie der durch Abtragung erhaltenen Löcher in dem erfindungsgemäßen in Fig. 2 gezeigten Aufzeichnungsmaterial. Anhand der Figuren lassen sich die Strukturen und Vorteile der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien in folgender Weise erläutern.

In der in Fig. 1 gezeigten Schnittansicht wird ein übliches Aufzeichnungsmaterial gezeigt, das aus einem Substrat 1, einer ersten Stabilisierungsschicht 2 mit einlagiger Struktur, einer metallischen Aufzeichnungsschicht 3, einer zweiten Stabilisierungsschicht 4 mit einlagiger Struktur und einer transparenten Schutzschicht 5 besteht. Die erste Stabilisierungsschicht 2 ist in manchen Fällen, in Abhängigkeit von Art des Substrats, gelegentlich weggelassen. In manchen Fällen kann auch die transparente Schutzschicht 5 weggelassen werden.

In Fig. 2 wird eine Schnittansicht einer Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials gezeigt, das ein Substrat 1, eine erste Stabilisierungsschicht, bestehend aus einer Schicht einer anorganischen Verbindung 2 und einer Metalloxid-Hilfsschicht 2', eine metallische Aufzeichnungsschicht 3, eine zweite Stabilisierungsschicht 4 mit einlagiger Struktur und eine transparente Schutzschicht 5, die gelegentlich weggelassen werden kann, umfaßt.

Fig. 3 zeigt eine Schnittansicht einer anderen Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials, die ein Substrat 1, eine erste Stabilisierungsschicht, bestehend aus einer Schicht einer anorganischen Verbindung 2 und einer Metalloxid-Hilfsschicht 2', eine metallische Aufzeichnungsschicht 3, eine zweite Stabilisierungsschicht,

bestehend aus einer Schicht einer anorganischen Verbindung 4 und einer zweiten Hilfsschicht 4', sowie eine transparente Schutzschicht 5, die gelegentlich weggelassen wird, umfaßt. Dieses Aufzeichnungsmaterial ist durch das Vorhandensein der zweiten Hilfsschicht 4' im Hinblick auf die Stabilität verbessert.

Fig. 4 zeigt eine Elektronen-Mikrophotographie des üblichen Aufzeichnungsmaterials gemäß Fig. 1, in welchem Löcher mit einem Durchmesser von 1  $\mu\text{m}$  mit Hilfe eines Halbleiter-Laserstrahls ausgebildet wurden. In dem Aufzeichnungsmaterials gemäß Fig. 1 (hergestellt in dem später beschriebenen Vergleichsbeispiel 4) wird  $\text{GeO}_2$  zur Ausbildung der ersten und der zweiten Stabilisierungsschicht verwendet und Bi wird zur Ausbildung der metallischen Aufzeichnungsschicht (400 Angström dick) verwendet.

Fig. 5 zeigt eine Elektronen-Mikrophotographie des Aufzeichnungsmaterials gemäß Fig. 2, in welchem Löcher mit einem Durchmesser von 1  $\mu\text{m}$  mit Hilfe eines Halbleiter-Laserstrahls ausgebildet worden sind. In dem Aufzeichnungsmaterial gemäß Fig. 2 (hergestellt in dem später erläuterten Beispiel 4) gemäß der Erfindung wird  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Ausbildung der Schicht der anorganischen Verbindung 2,  $\text{GeO}_2$  zur Ausbildung sowohl der Metalloxid-Hilfsschicht 2' der ersten Stabilisierungsschicht, als auch der Schicht der anorganischen Verbindung 4 der zweiten Stabilisierungsschicht und Bi zur Ausbildung der metallischen Aufzeichnungsschicht 3 mit einer Dicke von 400 Angström verwendet. Aus den Figuren 4 und 5 ist ersichtlich, daß das Aufzeichnungsmaterial gemäß der Erfindung im Vergleich mit dem üblichen Aufzeichnungsmaterial im Hinblick auf die Gestalt oder das Profil der Löcher, die beispielsweise mit Hilfe eines Laserstrahls ausgebildet werden, stark verbessert ist. Erläuternd sei ausgeführt, daß in Fig. 5 im wesentlichen scharfe elliptische

Löcher mit glatten Rändern ausgebildet sind, wohingegen in Fig. 4 Löcher ausgebildet sind, die Unregelmäßigkeiten oder Störungen im Hinblick auf die Gestalt oder das Profil zeigen.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann Information speichern, wozu beispielsweise eine Methode, bei der das Material stellenweise oder nacheinander mit einem fokussierten Laserstrahl bestrahlt wird, oder eine Methode, bei der das Material durch eine Maske mit einem geeigneten Kontrastmuster mit intensiver Infrarotstrahlung während kurzer Dauer, einem Laserstrahl, einem aus einer Xenon-Blitzlichtlampe emittierten Licht mit kurzem Impuls oder dergleichen bestrahlt wird, angewendet werden. Als Maske eignen sich eine Chrommaske, ein trockener Silberfilm oder ein Diazofilm. Das Aufzeichnen der Information auf dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial kann auch dadurch erfolgen, daß die metallische Aufzeichnungsschicht des Aufzeichnungsmaterials mit einem mit einem Muster versehenen Material mit verschiedener Wärmeleitungsgeschwindigkeit in Kontakt gebracht wird und das Aufzeichnungsmaterial von der Substratseite her mit Impulslicht (pulsed light) unter Bildung eines Musters bestrahlt wird. In diesem Fall wird für die Bild-Ausbildung die Differenz der Wärmeleitungsgeschwindigkeit ausgenutzt. Die Bildung von Punktbildern auf dem Aufzeichnungsmaterial gemäß der Erfindung kann außerdem mit Hilfe eines Wärmekopfes bewirkt werden, dem Energie vorzugsweise in Form von Impulsen zugeführt wird. In diesem Fall ist es wünschenswert, daß die metallische Aufzeichnungsschicht eine geeignete Dicke und eine geeignete Kombination aus Dicke von Metallfilmen, falls die Aufzeichnungsschicht mehrere verschiedene Metallfilme umfaßt, für die Impulsbreite der Energie hat, so daß deutliche und klare Punktbilder ausgebildet werden.

Da das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial befähigt ist, ein winziges Muster auszubilden, kann das Material, nachdem es der Bilderzeugung unterworfen worden ist, als Maske verwendet werden, durch die ein Photoresistmaterial belichtet wird, um ein Resist auszubilden, das geeignet zur Herstellung einer Originalplatte für Replikationen von Videoplatten ist.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele ausführlicher erläutert, soll jedoch nicht auf diese beschränkt sein.

#### Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1

Eine Platte mit einem Durchmesser von 30 cm, die aus einer gegossenen Polymethylmethacrylatplatte mit glatter Oberfläche hergestellt worden war, wurde so in eine VakuumabscheidungsVorrichtung eingesetzt, daß die Scheibe im Mittelbereich der Vorrichtung rotieren konnte. Die Vorrichtung umfaßte eine Elektronenstrahl-Vakuumaufdampfvorrichtung mit Hitze-Verdampfungsschiffchen und -tiegeln. Bi und Sn wurden gesondert in den Hitzeverdampfungsschiffchen angeordnet und  $\text{GeO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden gesondert in zwei der Tiegel gegeben. Nachdem die Vorrichtung bis zu einem Vakuum von  $2,66 \times 10^{-9}$  b ( $2 \times 10^{-6}$  Torr) ausgepumpt worden war, wurde ein 100 Angström dicker Film aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ein 100 Angström dicker Film aus  $\text{GeO}_2$ , ein 300 Angström dicker Film aus Bi, ein 100 Angström dicker Film aus Sn, ein 100 Angström dicker Film aus  $\text{GeO}_2$  und ein 100 Angström dicker Film aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nacheinander durch Elektronenstrahl-Vakuumaufdampfen auf der Scheibe abgeschieden. Die Dicke eines auf der Scheibe abgeschiedenen Films wurde mit Hilfe eines Quarz-Oszillators geprüft und automatisch in der Reihenfolge der nacheinander abzuschiedenden Materialien in Übereinstimmung mit einem Programm geregelt. Die Abscheidung aller der vorstehend erwähnten Filme war in etwa einer Minute

abgeschlossen. Während der gesamten Vakuumabscheidung betrug das Vakuum der Vorrichtung  $2,66$  bis  $3,99 \times 10^{-9}$  bar ( $2$  bis  $3 \times 10^{-6}$  Torr), mit der Ausnahme, daß das Vakuum in den Anfangsstufen der Oxidabscheidung in der Größenordnung von  $5,33 \times 10^{-9}$  bar ( $4 \times 10^{-6}$  Torr) lag. Während der Vakuumverdampfung wurde kein positives Erhitzen der Platte durchgeführt und es wurde im wesentlichen kein Temperaturanstieg der Platte beobachtet. Eine  $0,2 \mu\text{m}$  dicke Schicht aus einem Polyesterharz wurde mit Hilfe einer Schleuderbeschichtungsmethode auf dem abgeschiedenen Film ausgebildet.

Ein Halbleiter-Laserstrahl, der so moduliert war, daß er eine Impulsbreite von  $10^{-6}$  Sekunden hatte, wurde mit Hilfe einer Linse kondensiert und auf die metallische Aufzeichnungsschicht der so hergestellten Aufzeichnungsplatte die mit 450 Upm rotierte, gerichtet, um die Aufzeichnung durchzuführen. In den Bereichen, in denen die metallische Aufzeichnungsschicht mit dem Laserstrahl bestrahlt wurde, dessen an der Oberfläche der Aufzeichnungsplatte gemessene Intensität mindestens 4 mW betrug, wurden Löcher, deren kurze Achse eine Länge von etwa  $1 \mu\text{m}$  hatte, ausgebildet. Unter Verwendung der so erhaltenen Platte wurde der Signal-Geräusch-Abstand mit Hilfe einer Spektralanalysevorrichtung, in die ein 500 kHz Standardsignal eingegeben wurde, geprüft, wobei ein Wert von etwa 45 dB gefunden wurde.

Eine Vergleichs-Aufzeichnungsplatte wurde im wesentlichen in gleicher Weise wie vorstehend hergestellt, jedoch mit der Abänderung, daß die erste und die zweite Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weggelassen wurden, so daß die obere und die untere Stabilisierungsschicht nur aus  $\text{GeO}_2$  bestanden. Die Empfindlichkeit der so hergestellten Aufzeichnungsscheibe betrug 6 mW. Im Fall dieser Platte wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von 20 dB festgestellt.



130064/0680  
3110583

Zur Prüfung der Lagerbeständigkeit im Verlauf der Zeit wurden beide Platten einem beschleunigten Lagerungstest unterworfen, der bei einer Temperatur von 60°C und einer relativen Feuchtigkeit von 70 % durchgeführt wurde. Die erfindungsgemäße Aufzeichnungsplatte zeigte selbst nach 1-monatigem Durchführen des Tests keinerlei Veränderung im Hinblick auf die Empfindlichkeit und die Gestalt der Löcher, die durch Bestrahlung mit einem Laserstrahl gebildet worden waren, der in gleicher Weise wie vorstehend beschrieben kondensiert und moduliert worden war.

Die Vergleichs-Aufzeichnungsplatte zeigte nach nur 4-tägiger Durchführung des Tests eine Verminderung der Empfindlichkeit und Unregelmäßigkeiten in der Gestalt der Löcher, die durch Bestrahlung mit dem gleichen Laserstrahl, der vorstehend angewendet worden war, ausgebildet wurden. So betrug insbesondere die Empfindlichkeit der Vergleichs-Aufzeichnungsscheibe, die dem 4 Tage-Test unterworfen worden war, 10 mW und die durch Bestrahlung mit dem Laserstrahl gebildeten Löcher zeigten eine unregelmäßige Kantenlinie. Die Löcher, die auf der erfindungsgemäßen Scheibe und der Vergleichsscheibe vor Durchführung des Tests aufgezeichnet wurden, zeigten durch den Lagerungstest keine Änderung der Gestalt.

#### Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2

Im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurde ein 200 Angström dicker Film aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ein 50 Angström dicker Film aus  $\text{MgF}_2$ , ein 400 Angström dicker Film aus Bi, ein 50 Angström dicker Film aus  $\text{MgF}_2$  und ein 100 Angström dicker Film aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nacheinander auf einer Polymethylmethacrylat-Scheibe abgelagert, die in gleicher Weise wie in Beispiel 1 erhalten worden war. Auf diese Weise wurde eine Aufzeichnungsscheibe mit einer oberen und einer unteren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgF}_2$ -Stabilisierungsschicht und einer aus Bi bestehenden metallischen Aufzeichnungsschicht erhalten.

3110583

Die niedrigste Intensität eines Laserstrahls, die zur Ausbildung eines Loches in der Aufzeichnungsschicht der Scheibe befähigt war (Empfindlichkeit) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 geprüft, wobei ein Wert von 3,0 mW gefunden wurde. Im Fall dieser Scheibe wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von 40 dB festgestellt.

Eine Vergleichs-Aufzeichnungsscheibe wurde im wesentlichen in gleicher Weise wie vorstehend hergestellt, mit der Abänderung, daß die erste und die zweite Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weggelassen wurden, so daß die obere und die untere Stabilisierungsschicht, welche die Bi-Schicht einschlossen, nur aus  $\text{MgF}_2$  bestanden. Die Empfindlichkeit der Vergleichs-Aufzeichnungsscheibe betrug 6 mW. Im Fall dieser Scheibe wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von 25 dB gefunden.

Die erfindungsgemäße Aufzeichnungsscheibe zeigte nur einen weniger als 10 %igen Abfall der Empfindlichkeit, wenn sie einem 3 Wochen dauernden beschleunigten Lagerungstest bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  und einer relativen Feuchtigkeit von 70 % unterworfen wurde. Die Vergleichs-Aufzeichnungsscheibe zeigte nach nur 3-tägiger Durchführung des Lagerungstests unter den vorstehend angegebenen Bedingungen einen merklichen Abfall von 20 % der Empfindlichkeit und ausgeprägte Unregelmäßigkeiten der Gestalt der Löcher, die durch Bestrahlung mit dem gleichen Laserstrahl, wie er in Beispiel 1 angewendet worden war, ausgebildet wurden.

#### Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 3

Im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurde ein 100 Å dicker Film aus  $\text{ZrO}_2$ , ein 50 Å dicker Film aus  $\text{PbO}$ , ein 400 Å dicker Film aus  $\text{Sn}$ , ein 50 Å dicker Film aus  $\text{PbO}$  und ein 100 Å dicker Film aus  $\text{ZrO}_2$  nacheinander auf einer Polymethylmethacrylat-Scheibe, die in gleicher Weise wie in Beispiel 1 erhalten worden war, abgelagert. Auf diese Weise wurde ein Aufzeichnungsscheibe

130064/0680

mit einer oberen und einer unteren  $ZrO_2$ - $PbO$ -Stabilisierungsschicht und einer aus Sn bestehenden metallischen Aufzeichnungsschicht erhalten. Sn, welches leicht bei der Vakuumverdampfung einen dünnen Film mit einer Struktur bildet, die aus einer Ansammlung von relativ großen verdichteten Körnern besteht, sollte in Form eines dünnen Film abgeschieden werden, der aus beträchtlich kleinen kondensierten Körnern besteht, wobei eine erhöhte Abscheidungsrate angewendet werden sollte. Die niedrigste Intensität eines Laserstrahls, der zur Bildung eines Loches mit einer kurzen Achse einer Länge von  $1\text{ }\mu\text{m}$  in der metallischen Aufzeichnungsschicht der Scheibe befähigt ist (Empfindlichkeit), wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt, wobei ein Wert von  $5\text{ mW}$  gefunden wurde. Bei dieser Scheibe betrug der Signal-Geräusch-Abstand  $30\text{ dB}$ .

Eine Vergleichs-Aufzeichnungsscheibe wurde im wesentlichen in gleicher Weise wie vorstehend beschrieben hergestellt, mit der Abänderung, daß die erste und die zweite Schicht aus  $PbO$  eine Dicke von  $100\text{ Å}$  hatten und daß die erste und die zweite Abscheidung von  $ZnO$ , weggelassen wurde, so daß die obere und die untere Stabilisierungsschicht, welche die Sn-Schicht einschließen, nur aus  $PbO$  gebildet wurden. Die Empfindlichkeit der Vergleichs-Aufzeichnungsscheibe betrug  $7\text{ mW}$ . Im Fall dieser Scheibe wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von  $30\text{ dB}$  gefunden. Die Vergleichs-Aufzeichnungsscheibe zeigte, nachdem sie eine Woche lang bei Raumtemperatur stehengelassen worden war, eine merkliche Verminderung der Empfindlichkeit von  $20\%$  und bemerkenswerte Unregelmäßigkeiten in der Gestalt der Löcher, die durch Bestrahlung mit dem gleichen Laserstrahl, wie er in Beispiel 1 verwendet wurde, ausgebildet worden waren. Die Löcher, die auf der Vergleichsscheibe unmittelbar nach ihrer Herstellung ausgebildet wurden, zeigten jedoch nach 1-wöchiger Lagerung bei Raumtemperatur keine Änderung der Gestalt.

#### Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 4

Im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1, jedoch mit Abänderung einiger Abscheidungsbedingungen, wurden auf einer Polymethylmethacrylat-Scheibe, die in gleicher Weise wie in Beispiel 1 erhalten worden war, ein 100 Å dicker Film aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ein 100 Å dicker Film aus  $\text{GeO}_2$ , ein 400 Å dicker Film aus Bi und ein 100 Å dicker Film aus  $\text{GeO}_2$  nacheinander abgeschieden. Bei der Abscheidung von  $\text{GeO}_2$  wurde gasförmiger Sauerstoff in die Vakuumabscheidungsrichtung eingeleitet, so daß das Vakuum einen niederen Wert von  $2,66 \times 10^{-6}$  bar ( $2 \times 10^{-3}$  Torr) hatte. Bei der Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Bi betrug das Vakuum  $2,66 \times 10^{-9}$  bar ( $2 \times 10^{-6}$  Torr). Auf diese Weise wurde eine Aufzeichnungsscheibe mit einer oberen  $\text{GeO}_2$ -Stabilisierungsschicht und einer unteren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$ -Stabilisierungsschicht und einer aus Bi bestehenden metallischen Aufzeichnungsschicht erhalten. Die niedrigste Intensität eines Laserstrahls, der zur Bildung eines Loches in der Aufzeichnungsschicht der Scheibe befähigt war (Empfindlichkeit), wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 geprüft, wobei ein Wert von 4 mW gefunden wurde. Im Fall dieser Scheibe wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von 40 dB gefunden. Nachdem die Aufzeichnungsscheibe eine Woche dem beschleunigten Lagerungstest bei einer Temperatur von 60°C und einer relativen Feuchtigkeit von 70 % unterworfen worden war, zeigte sie eine Verminderung der Empfindlichkeit von etwa 10 %.

Eine weitere Aufzeichnungsscheibe wurde im wesentlichen in gleicher Weise wie vorstehend beschrieben hergestellt, mit der Abänderung, daß das Vakuum während der Abscheidung aller Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  und Bi  $2,66 \times 10^{-9}$  bar ( $2 \times 10^{-6}$  Torr) betrug. Die Empfindlichkeit der Scheibe betrug 5 mW. Für diese Scheibe wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von 45 dB gefunden. Nachdem die Aufzeichnungsscheibe

während eines Monats dem beschleunigten Lagerungstest bei einer Temperatur von 60°C und einer relativen Feuchtigkeit von 70 % unterworfen worden war, zeigte sie keine Verminderung der Empfindlichkeit und keine Unregelmäßigkeit oder Störung der Gestalt der Löcher, die durch Bestrahlung mit dem gleichen Laserstrahl wie in Beispiel 1 ausgebildet wurden.

Eine Vergleichs-Aufzeichnungsscheibe wurde im wesentlichen in gleicher Weise wie vorstehend im Hinblick auf die Herstellung der vorhergehenden Aufzeichnungsscheibe beschrieben hergestellt, mit der Abänderung, daß die erste Abscheidung von  $Al_2O_3$  weggelassen wurde, so daß die obere und die untere Stabilisierungsschicht, zwischen denen die Bi-Schicht eingeschlossen war, nur aus  $GeO_2$  bestanden. Die Empfindlichkeit der Vergleichs-Aufzeichnungsscheibe betrug 9 mW.

Im Fall dieser Scheibe wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von 25 dB festgestellt. Die Vergleichs-Aufzeichnungsscheibe zeigte eine merkliche Verminderung der Empfindlichkeit von 20 %, nachdem sie nur einem 7-tägigem Lagerungstest bei einer Temperatur von 60°C und einer relativen Feuchtigkeit von 70 % unterworfen worden war.

#### Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 5

Ein 200 Å dicker Film aus  $Si_3N_4$ , ein 100 Å dicker Film aus  $Al_2O_3$ , ein 400 Å dicker Film aus Bi und ein 150 Å dicker Film aus  $GeO_2$  wurden nacheinander mit Hilfe der nachstehend erläuterten Verfahrensschritte auf einer Polymethylmethacrylat-Scheibe abgeschieden, die in gleicher Weise wie in Beispiel 1 erhalten worden war. Die Abscheidung von  $Si_3N_4$  erfolgte unter Verwendung einer üblichen Glimmentladungsmethode. Die Abscheidung von  $Al_2O_3$ , Bi und  $GeO_2$  erfolgte andererseits durch Vakuumaufdampfen unter einem Vakuum von  $2,66 \times 10^{-9}$  bar ( $2 \times 10^{-6}$  Torr). Auf diese Weise

wurde eine Aufzeichnungsscheibe mit einer unteren  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stabilisierungsschicht, einer aus Bi bestehenden metallischen Aufzeichnungsschicht und einer aus  $\text{GeO}_2$  bestehenden oberen Stabilisierungsschicht erhalten. Die niedrigste Intensität eines Laserstrahls, der zur Ausbildung eines Loches in der Aufzeichnungsschicht der Scheibe befähigt war (Empfindlichkeit), wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 geprüft, wobei ein Wert von 4 mW gefunden wurde. Im Fall dieser Scheibe wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von 40 dB festgestellt.

Eine Vergleichs-Aufzeichnungsscheibe wurde im wesentlichen in gleicher Weise wie vorstehend beschrieben hergestellt, mit der Abänderung, daß die erste Abscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  weggelassen wurde, so daß die obere und die untere Stabilisierungsschicht, zwischen denen die Bi-Schicht eingeschlossen war, aus  $\text{GeO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestanden. Die Empfindlichkeit der Vergleichs-Aufzeichnungsscheibe betrug 6 mW. Für diese Scheibe wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von 35 dB festgestellt.

Nachdem die erfindungsgemäße Aufzeichnungsscheibe während einer Woche dem beschleunigten Lagerungstest bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  und einer relativen Feuchtigkeit von 70 % unterworfen worden war, zeigte sie eine Empfindlichkeitsverminderung von weniger als 15 %. Die Vergleichsscheibe zeigte nach nur 3-tägiger Durchführung des Lagerungstests unter den gleichen Bedingungen wie vorstehend angegeben eine ausgeprägte Verminderung der Empfindlichkeit von 15 %.

#### Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 6

Im wesentlichen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurde ein 100 Å dicker Film aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ein 80 Å dicker Film aus  $\text{CaF}_2$ , ein 200 Å dicker Film aus Bi, ein 50 Å dicker Film

130064

3110583

aus Sn, ein 100 Å dicker Film aus Bi, ein 80 Å dicker Film aus  $\text{CaF}_2$ , und ein 100 Å dicker Film aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nacheinander auf einer Polymethylmethacrylatscheibe abgelagert, die in gleicher Weise wie in Beispiel 1 erhalten worden war. Auf diese Weise wurde eine Aufzeichnungsplatte mit einer oberen und einer unteren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaF}_2$ -Stabilisierungsschicht und einer aus Bi (200 Å)-Sn (50 Å)-Bi (100 Å) gebildeten metallischen Aufzeichnungsschicht erhalten. Die niedrigste Intensität eines Laserstrahls, der zur Ausbildung eines Loches der Aufzeichnungsschicht der Platte befähigt war (Empfindlichkeit) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 geprüft, wobei ein Wert von 4 mW festgestellt wurde. Bei dieser Scheibe bzw. Platte wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von 40 dB gefunden.

Eine Vergleichs-Aufzeichnungsplatte wurde im wesentlichen in gleicher Weise wie vorstehend beschrieben, hergestellt, mit der Abänderung, daß der erste und der zweite Film aus  $\text{CaF}_2$  eine Dicke von 100 Å hatten und daß die erste und die zweite Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weggelassen wurden, so daß die obere und untere Stabilisierungsschicht, zwischen denen die Bi-Sn-Bi-Schicht eingeschlossen war, nur aus  $\text{CaF}_2$  bestanden. Die Empfindlichkeit dieser Vergleichs-Scheibe betrug 8 mW. Im Fall dieser Scheibe wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von 25 dB festgestellt.

#### Beispiel 7

Ein 100 Å dicker Film aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , und ein 50 Å dicker Film aus  $\text{GeO}_2$ , die gemeinsam eine untere Stabilisierungsschicht bildeten, wurden mit Hilfe der Reaktivzerstäubungsmethode auf einer Polymethylmethacrylatscheibe abgelagert, die in gleicher Weise wie in Beispiel 1 erhalten worden war. Die Reaktivzerstäubung wurde unter Verwendung eines Al-Targets und eines Ge-Targets unter einem Vakuum von  $3,99 \times 10^{-6}$  bar ( $3 \times 10^{-3}$  Torr) durchgeführt, wobei Luft in die Zerstäubungszone eingeführt wurde. Ein 300 Å dicker Film aus

130064/0680

3110583

Au wurde mit Hilfe der Vakuumaufdampfmethode auf die Oberseite der Stabilisierungsschicht unter einem Vakuum von  $1,33 \times 10^{-9}$  bar ( $10^{-6}$  Torr) abgeschieden. Ein 50 Å dicker Film aus  $\text{GeO}_2$  und ein 100 Å dicker Film aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die gemeinsam die obere Stabilisierungsschicht bildeten, wurden auf dem abgelagerten Au-Film mit Hilfe der gleichen Reaktionszerstäubungsmethode, die vorstehend angewendet wurde, abgeschieden. Die Empfindlichkeit der erhaltenen Aufzeichnungsplatte wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 geprüft, wobei ein Wert von 5 mW gefunden wurde. Im Fall dieser Platte wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von 45 dB festgestellt.

#### Beispiel 8 und Vergleichsbeispiel 6

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurden ein 200 Å dicker Film aus  $\text{ZrO}_2$ , ein 200 Å dicker Film aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ein 300 Å dicker Film aus Bi, ein 100 Å dicker Film aus Pb, ein 100 Å dicker Film aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und ein 100 Å dicker Film aus  $\text{ZrO}_2$  nacheinander auf einer Polymethylmethacrylat-scheibe abgeschieden, die in gleicher Weise wie in Beispiel 1 erhalten worden war. Auf der obersten Schicht wurde durch Auftragen eine 0,5 µm dicke Schutzschicht aus einem Fluorkautschuk ausgebildet. Auf diese Weise wurde eine Aufzeichnungsplatte mit einer oberen und einer unteren  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilisierungsschicht und einer aus Bi (300 Å)-Pb (100 Å) bestehenden metallischen Aufzeichnungsschicht erhalten. Die Empfindlichkeit der Aufzeichnungsplatte wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gemessen, wobei ein Wert von mW gefunden wurde. Im Fall dieser Platte wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von 40 dB festgestellt. Nachdem die Aufzeichnungsplatte sogar einem 30 Tage dauernden beschleunigten Lagerungstest bei einer Temperatur von 60°C und einer relativen Feuchtigkeit von 70 % unterworfen worden war, zeigte sie keinerlei Abnahme der Empfindlichkeit und keinerlei Unregelmäßigkeiten der

130064/0680



Gestalt der Löcher, die durch Bestrahlung mit dem gleichen Laserstrahl wie in Beispiel 1 in ihr ausgebildet wurden.

Eine Vergleichs-Aufzeichnungsplatte wurde im wesentlichen in gleicher Weise hergestellt, mit der Ausnahme, daß der erste und der zweite  $ZrO_2$ -Film eine Dicke von 200 Å anstelle von 100 Å hatten und daß die erste und die zweite Abscheidung von  $Y_2O_3$  weggelassen wurde, so daß die obere und die untere Stabilisierungsschicht, welche die Bi-Pb-Schicht einschließen, nur aus  $ZrO_2$  bestanden. Die Empfindlichkeit der Vergleichs-Aufzeichnungsplatte betrug 8 mW. Im Fall dieser Platte wurde ein Signal-Geräusch-Abstand von 25 dB festgestellt.

Nachdem die Vergleichs-Aufzeichnungsplatte nur einem 3-tätigen beschleunigten Lagerungstest unter den gleichen Bedingungen wie vorstehend unterworfen worden war, zeigte sie einen gewissen Abfall der Empfindlichkeit und einige Unregelmäßigkeiten in der Gestalt der Löcher, die durch Bestrahlung mit dem gleichen Laserstrahl wie in Beispiel 1 in ihr ausgebildet worden waren.

33.  
Leërseite

BEST AVAILABLE COPY

Nummer:  
Int. Cl.<sup>3</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

3110583  
G11B 9/00  
18. März 1981  
28. Januar 1982

- 35 -

NEA-13 533

3110583

FIG. 1

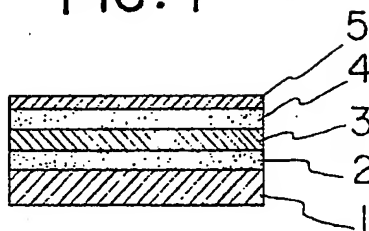


FIG. 2

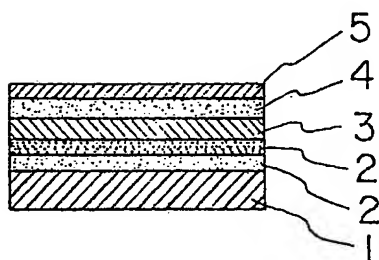
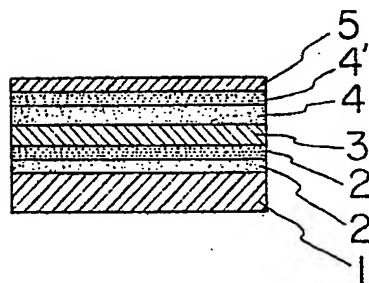


FIG. 3



130064/0680

BEST AVAILABLE COPY

- 34 -

DEA-13 533  
3110583

FIG. 4

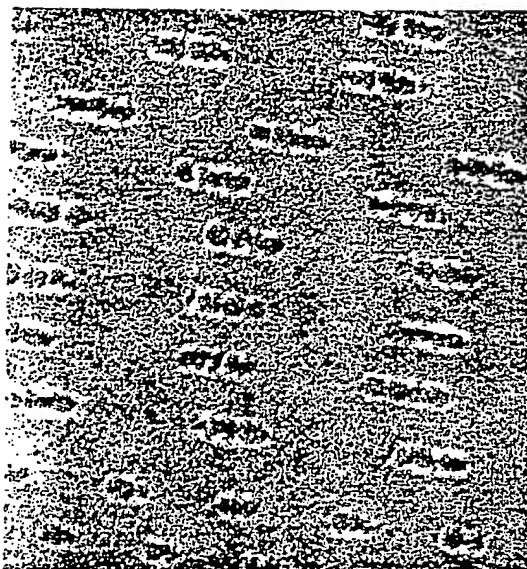
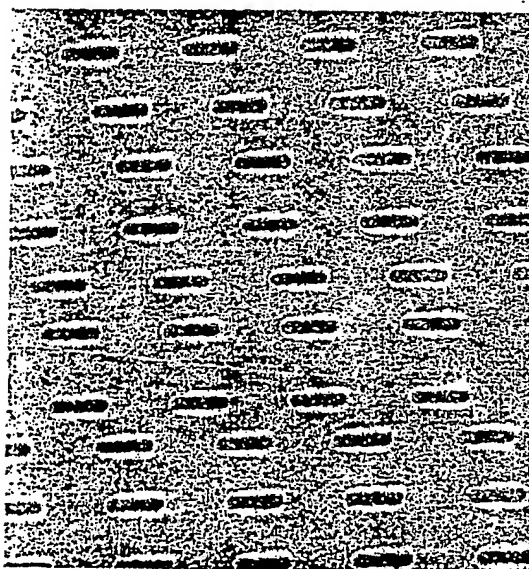


FIG. 5



BEST AVAILABLE COPY

130064/0680